

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 735 788

(21) N° d'enregistrement national :

95 07607

(51) Int Cl⁶ : C 11 D 7/60, B 08 B 9/08(C 11 D 7/60, 7:26, 7:08)
B 08 B 101:00

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 23.06.95.

(71) Demandeur(s) : CFPI SOCIETE ANONYME — FR.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 27.12.96 Bulletin 96/52.

(72) Inventeur(s) : SCHAPIRA JOSEPH, VINCENT
JACQUES et STOIANOVICI JEAN VICTOR.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(74) Mandataire : CABINET PLASSERAUD.

(54) COMPOSITION AQUEUSE DETERGENTE ACIDE A TAUX REDUIT OU NUL D'ACIDE PHOSPHORIQUE ET SON
UTILISATION DANS L'INDUSTRIE AGRO-ALIMENTAIRE.

(57) Composition aqueuse détergente acide à taux réduit
ou nul d'acide phosphorique, caractérisée par le fait qu'elle
comporte une quantité efficace d'au moins un acide poly-
carboxylique de formule générale:



dans laquelle

- n est un nombre entier de 2 à 4, et
- R_1 ainsi que R_2 représentent un atome d'hydrogène ou
les radicaux -OH ou -COOH,
ainsi qu'un ou plusieurs acides minéraux forts choisis
dans le groupe comprenant l'acide nitrique, l'acide sulfureux,
les sulfates acides de métaux alcalins et l'acide phosphorique, ce dernier, s'il est présent, étant à un taux inférieur à 20%, de préférence à 12% en poids.

FR 2 735 788 - A1



**COMPOSITION AQUEUSE DETERGENTE ACIDE À TAUX RÉDUIT
OU NUL D'ACIDE PHOSPHORIQUE ET SON UTILISATION
DANS L'INDUSTRIE AGRO-ALIMENTAIRE**

5 L'invention a pour objet une composition aqueuse détergente acide à taux réduit ou nul d'acide phosphorique.

10 Elle vise également l'utilisation de cette composition dans l'industrie agro-alimentaire, notamment pour le nettoyage des surfaces et du matériel mis en oeuvre dans cette industrie.

15 On connaît de nombreuses compositions aqueuses détergentes acides destinées au nettoyage dans les tunnels ou armoires de lavage, par exemple dans la fromagerie, ou des circuits dans les systèmes de nettoyage en place, ou bien encore des surfaces dans l'industrie alimentaire.

20 Ces compositions connues peuvent se présenter sous forme liquide et comportent, à titre d'agent détartrant, de l'acide phosphorique ou des mélanges phosphosulfuriques ou phosphonitriques.

25 Les avantages en raison desquels l'acide phosphorique est préféré depuis longtemps dans ce type d'applications sont notamment son acidité forte, la faible corrosion qu'il provoque, une certaine solubilité de son sel monocalcique et son bon pouvoir dispersant.

30 L'utilisation de l'acide phosphorique présente toutefois un inconvénient important qui relève de la nature même de cet acide et qui devient de plus en plus actuel et contraignant pour son utilisation.

35 Il réside dans le fait que l'ion phosphate constitue le facteur majeur du phénomène bien connu d'eutrophisation des eaux.

Aussi des mesures ont-elles été prises par de nombreux gouvernements quant à la limitation, voire l'élimination de toute trace de phosphore dans les rejets. Ainsi, les phosphates sont interdits dans les Etats

5 suivants: Suisse, Norvège, Venezuela, Japon dans la préfecture de Shiga et Etats-Unis (Indiana, Minnesota, New-York, Vermont, Wisconsin, Maryland, Virginie, Caroline du Nord, Washington D.C., Akron et Chicago).

10 5 Dans d'autres Etats, le niveau de phosphore dans les détergents est limité par la loi; ainsi, le Canada le limite à 2,2%, les Etats-Unis (Maine, Connecticut, Floride et Dade Country) à 8,7%, la Finlande à 7%, le Japon à 2,5%, l'Italie à 1%, l'Allemagne et l'Autriche à 5%; enfin, ce taux est limité par des agréments volontaires à 5% aux Pays-Bas, à 7,5% en Suède et à 5% en France.

15 Il existe, par conséquent, un besoin constant de compositions détergentes conduisant à des taux de phosphates dans les rejets réduits considérablement, tout en présentant les mêmes avantages que les produits traditionnels à base d'acide phosphorique.

20 Dans cet ordre d'idées, des compositions basées soit sur l'acide citrique, soit sur des mélanges de celui-ci avec d'autres acides forts tels que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique, ont été mises au point mais les résultats ont été très inférieurs à ceux obtenus avec des produits à base d'acide phosphorique.

25 5 L'invention a donc pour but, surtout, de remédier à ces inconvénients et de mettre à la disposition de l'utilisateur une composition aqueuse détergente acide à taux d'acide phosphorique réduit ou nul, présentant les qualités des compositions classiques à base d'acide phosphorique.

30 Et la Société Demanderesse a le mérite d'avoir trouvé, à l'issue de recherches approfondies, que ce but était atteint dès lors que l'on remplace, dans les compositions détergentes en question, partiellement ou totalement l'acide phosphorique par un acide polycarboxylique en présence d'un acide minéral fort.

35 Il s'ensuit que la composition aqueuse détergente acide conforme à l'invention comporte une quantité

efficace d'au moins un acide polycarboxylique de formule générale:

5



dans laquelle

- n est un nombre entier de 2 à 4, et
- 10 - R_1 ainsi que R_2 représentent un atome d'hydrogène ou les radicaux -OH ou -COOH, ainsi qu'un ou plusieurs acides minéraux forts choisis dans le groupe comprenant l'acide nitrique, l'acide sulfu-
15 rique, les sulfates acides de métaux alcalins et l'acide phosphorique, ce dernier, s'il est présent, étant à un taux inférieur à 20%, de préférence à 12% en poids.

20 L'acide polycarboxylique de formule (I) est choisi de préférence dans le groupe comprenant les acides malique (D, L, DL), citrique, tartrique, succinique et adipique, l'acide malique étant particulièrement préféré.

La concentration en acide carboxylique dans la composition peut être comprise entre 5 et 45% en poids, de préférence de 15 à 30% en poids.

25 Il est rappelé que l'acide malique est autorisé comme additif dans les aliments et on le compte parmi les produits non dangereux pour l'eau; il n'y a pas de restriction ni de valeur limite à son emploi; il est caractérisé par la solubilité de ses sels de calcium, par son très faible caractère corrosif et par son bon pouvoir dispersant.

30 Le remplacement total ou partiel de l'acide phosphorique par un ou plusieurs acides polycarboxyliques de formule (I) conduit à des compositions détergentes très avantageuses du point de vue de la protection de l'environnement mais à pouvoir détergent réduit par rapport à celui des compositions de l'art antérieur à base d'acide

phosphorique, ce qui rend nécessaire la présence, dans les compositions selon l'invention, d'au moins un autre acide minéral fort choisi parmi ceux indiqués plus haut.

5 Les concentrations des acides minéraux forts en question dans les compositions conformes à l'invention sont:

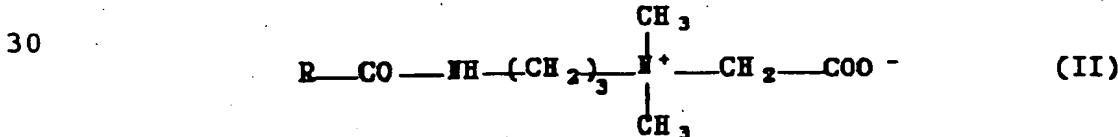
- pour l'acide nitrique, de 0,1 à 55% en poids et, de préférence, de 15 à 35% en poids,
- pour l'acide sulfurique, de 0,1 à 30% en poids et, de préférence, de 5 à 20% en poids,
- 10 - pour le sulfate acide d'un métal alcalin, de 0,1 à 30% en poids et, de préférence, de 5 à 15% en poids.

15 Dans le cas de l'acide phosphorique, la concentration de la composition en cet acide est de 0,1 à 20% en poids et, de préférence, de 6 à 12% en poids.

20 L'utilisation d'un acide fort, comme par exemple celle de l'acide sulfurique et/ou du sulfate acide d'un métal alcalin, présente l'inconvénient d'accroître la corrosion envers les métaux et de diminuer le pouvoir dispersant.

25 Pour remédier à cet inconvénient, on incorpore à la composition conforme à l'invention un couple d'agents mouillants qui confère à la composition le pouvoir dispersant nécessaire et dont l'un joue le rôle d'inhibiteur de corrosion alors que l'autre joue le rôle d'agent antimousse.

L'agent mouillant jouant le rôle d'inhibiteur de corrosion peut être choisi parmi les composés de formule:



35 dans laquelle R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_3 à C_{24} .

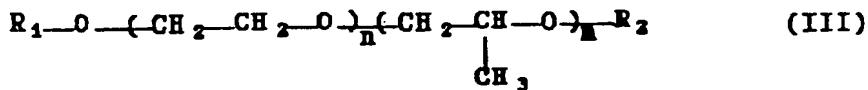
Parmi ces produits, la coco amido-alkyl bétaine

(R = C₇ à C₁₇), par exemple celle commercialisée sous la marque AMPHOSOL CB 3 par la Société Stepan, a donné de bons résultats.

La concentration de la composition en cet agent mouillant est de 0,05 à 5% en poids et, de préférence, de 0,3 à 1% en poids.

L'agent mouillant jouant le rôle d'agent antimousse, qui est ajouté à la composition en fonction des besoins, présente la formule

10



dans laquelle

15 - R₁ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₆ à C₃₀ et

- R₂ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₂₅.

20 Parmi ces produits, celui qui est commercialisé sous la marque SYNPERONIC LF/CS 1000 par la Société ICI, est un alcool gras polyéthoxylé et polypropoxylé et bloqué en bout de chaîne par un groupe alkyle.

25 La concentration de la composition en ce produit est de 0,1 à 3% en poids et, de préférence, de 0,5 à 1,5% en poids.

Conformément à l'invention, la susdite composition est utilisée dans l'industrie agro-alimentaire, notamment pour le nettoyage des surfaces et du matériel mis en oeuvre dans cette industrie et, plus particulièrement

30 - en tant qu'agent acide de nettoyage dudit matériel par aspersion ou par trempage dans les tunnels ou armoires de lavage,

- en tant qu'agent acide de nettoyage des circuits dans les systèmes de nettoyage en place,

35 - en tant qu'agent acide de nettoyage des surfaces dans des systèmes à canon à mousse ou similaires.

Dans ces trois utilisations, les doses mises en oeuvre sont de 0,1 à 15% en poids/volume et, de préférence, de 0,5 à 3% en poids/volume en solution aqueuse.

5 Pour illustrer ce qui précède, on indique ci-après, à titre d'exemples non limitatifs décrivant des modes de réalisation avantageux de l'invention, la constitution de sept compositions conformes à l'invention.

EXEMPLE 1

10	eau	51,15%
	acide malique	22,25%
	acide sulfurique	15,95%
	sulfate acide de sodium	8,8 %
	AMPHOSOL CB 3	1,0 %
	SYNPERONIC LF/CS 1000	0,85%.

15	<u>EXEMPLE 2</u>	
	eau	55,0%
	acide malique	23,0%
	acide sulfurique	14,2%
	sulfate acide de sodium	5,9%
20	AMPHOSOL CB 3	1,0%
	SYNPERONIC LF/CS 1000	0,9%.

EXEMPLE 3

25	eau	50,15%
	acide citrique monohydrate	20,4 %
	acide sulfurique	10,45%
	sulfate acide de sodium	5,15 %
	acide phosphorique à 75%	12,0 %
	AMPHOSOL CB 3	1,0 %
	SYNPERONIC LF/CS 1000	0,85%.

30	<u>EXEMPLE 4</u>	
	eau	54,45%
	acide malique	17,3 %
	acide sulfurique	14,1 %
	acide phosphorique à 75%	12,0 %
35	AMPHOSOL CB 3	1,2 %
	SYNPERONIC LF/CS 1000	1,0 %.

EXEMPLE 5

	eau	56,5%
	acide malique	24,0 %
	acide sulfurique	17,5%
5	AMPHOSOL CB 3	1,0 %
	SYNPERONIC LF/CS 1000	1,0 %.

EXEMPLE 6

	eau	52,9%
	acide citrique monohydrate	31,0 %
10	acide sulfurique	14,1%
	AMPHOSOL CB 3	1,0 %
	SYNPERONIC LF/CS 1000	1,0 %.

EXEMPLE 7

	eau	52,15%
15	acide malique	22,25%
	acide sulfurique	15,95%
	sulfate acide de sodium	8,8 %
	SYNPERONIC LF/CS 1000	0,85 %.

20 Dans le cas des compositions selon les exemples 1, 2, 3 et 7, on prévoit, outre l'acide malique, un couple d'acides forts comprenant l'acide sulfurique et le sulfate acide de sodium, dont l'équilibre est obtenu en mélangeant dans les proportions adéquates l'acide sulfurique et le sulfate de sodium.

25 La présence dans ces compositions d'une partie de l'acidité forte sous forme d'ion HSO_4^- confère à l'ensemble moins d'agressivité envers les métaux, ainsi qu'un certain caractère antimousse.

30 Des essais effectués avec les compositions selon les exemples 1 à 6 à raison de 1% dans l'eau en poids/volume en présence de 70 mg/l d'ion Cl^- sur l'aluminium à 70°C pendant 24 heures, montrent que les effets de corrosion déterminés en pertes de poids en mg/100 cm² de surface métallique, sont du même ordre de grandeur que ceux causés dans les mêmes conditions par des produits

traditionnels à base d'acide phosphorique.

5 L'effet d'inhibiteur de corrosion dans les compositions selon les exemples 1 à 6 du produit AMPHOSOL CB 3, est mis en évidence en comparant les effets de corrosion obtenus avec ces compositions, d'une part, avec ceux obtenus avec la composition selon l'exemple 7 qui ne comporte pas d'agent mouillant inhibiteur de corrosion mais un agent mouillant antimousse, à savoir le produit SYNPERONIC LF/CS 1000 et, d'autre part, avec ceux obtenus avec un produit traditionnel à base de 45% d'acide phosphorique.

10

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau I.

TABLEAU I

Composition selon	Corrosion sur aluminium en mg/100 cm ²
exemple 1	53,6
exemple 2	51,3
exemple 3	66,3
exemple 4	53,0
exemple 5	44,9
exemple 6	35,1
exemple 7	136,5
produit traditionnel contenant 45% d'acide phosphorique	53,1

25 L'examen des résultats réunis dans le tableau I montre que la présence de l'agent mouillant inhibiteur de corrosion dans les compositions selon l'invention est hautement souhaitable.

30 Les compositions selon les exemples 1, 3 et 6 ont été appliquées comme agents de nettoyage sur une installation industrielle dans une unité de fromagerie spécialisée en pâtes molles.

35 Elles ont été utilisées pour le nettoyage de blocs-moules, des plateaux et des bassines de caillage dans un

tunnel de lavage par aspersion, à une concentration de 1% dans l'eau en poids/volume (paramètres du lavage: pression 3,1 atm, température 76°C, temps de passage environ 1 minute.

5 Elles ont été également utilisées pour le nettoyage des claies dans une armoire de lavage par aspersion, à une concentration de 1,8% dans l'eau en poids/volume (paramètres du lavage: pression 3,1 atm, température 82°C, temps de nettoyage environ 6 minutes.

10 Les résultats obtenus démontrent:

- le bon comportement des compositions selon les exemples 1 et 3 quant à la détergence, le pouvoir antimousse et l'anticollage et
- le bon comportement de la composition selon l'exemple 6 quant au pouvoir antimousse et à la détergence sur les blocs-moules et les bassines.

REVENDICATIONS

1. Composition aqueuse détergente acide à taux réduit ou nul d'acide phosphorique, caractérisée par le fait qu'elle comporte une quantité efficace d'eau moins un acide polycarboxylique de formule générale:



10 dans laquelle

- n est un nombre entier de 2 à 4, et
- R_1 ainsi que R_2 représentent un atome d'hydrogène ou les radicaux -OH ou -COOH,

15 ainsi qu'un ou plusieurs acides minéraux forts choisis dans le groupe comprenant l'acide nitrique, l'acide sulfurique, les sulfates acides de métaux alcalins et l'acide phosphorique, ce dernier, s'il est présent, étant à un taux inférieur à 20%, de préférence à 12% en poids.

20 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'acide polycarboxylique de formule (I) est choisi dans le groupe comprenant les acides malique (D, L, DL), citrique, tartrique, succinique et adipique, l'acide malique étant particulièrement préféré.

25 3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que la concentration en acide carboxylique est comprise entre 5 et 45% en poids, de préférence de 15 à 30% en poids.

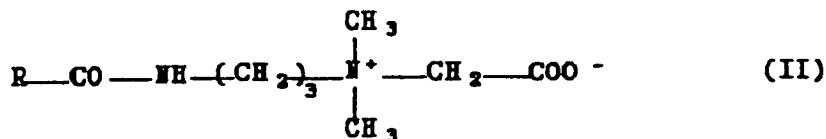
30 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que sa concentration en acide minéral fort est:

- pour l'acide nitrique, de 0,1 à 55% en poids et, de préférence, de 15 à 35% en poids,
- pour l'acide sulfurique, de 0,1 à 30% en poids et, de préférence, de 5 à 20% en poids,
- 35 - pour le sulfate acide d'un métal alcalin, de 0,1 à 30% en poids et, de préférence, de 5 à 15% en poids et

- pour l'acide phosphorique, de 0,1 à 20% en poids et, de préférence, de 6 à 12% en poids.

5 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle comporte un agent mouillant jouant le rôle d'inhibiteur de corrosion et un autre agent mouillant jouant le rôle d'agent antimousse.

10 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'agent mouillant jouant le rôle d'inhibiteur de corrosion est choisi parmi les composés de formule:

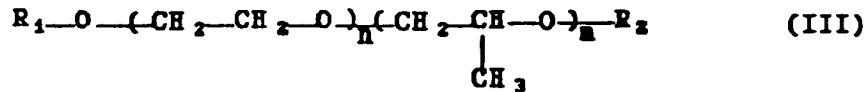


15

dans laquelle R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₃ à C₂₄.

20 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que l'agent mouillant jouant le rôle d'inhibiteur de corrosion est la coco amido-alkyl bétaine (R = C₇ à C₁₇) en une concentration de 0,05 à 5% en poids et, de préférence, de 0,3 à 1% en poids.

25 8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que l'agent mouillant jouant le rôle d'agent antimousse, qui est ajouté à la composition en fonction des besoins, présente la formule



30

dans laquelle

- R₁ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₆ à C₃₀ et
- R₂ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₂₅.

35 9. Composition selon la revendication 8, caracté-

risée par le fait que l'agent mouillant jouant le rôle d'agent antimousse est un alcool gras polyéthoxylé et polypropoxylé et bloqué en bout de chaîne par un groupe alkyle en une concentration de 0,1 à 3% en poids et, de 5 préférence, de 0,5 à 1,5% en poids.

10. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 9 dans l'industrie agro-alimentaire, notamment pour le nettoyage des surfaces et du matériel mis en oeuvre dans cette industrie et, plus particulièrement

- en tant qu'agent acide de nettoyage dudit matériel par aspersion ou par trempage dans les tunnels ou armoires de lavage,
- en tant qu'agent acide de nettoyage des circuits dans les systèmes de nettoyage en place,
- en tant qu'agent acide de nettoyage des surfaces dans des systèmes à canon à mousse ou similaires.

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 516168
FR 9507607

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concordées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-4 501 680 (H. W. ASZMAN ET AL.) * revendication 4 * ---	1,2,8,10
X	EP-A-0 214 540 (UNILEVER) * revendication 1 * ---	1,2,10
X	GB-A-2 253 864 (SANDOZ) * revendications 14,16,19,21 * ---	1-4
X	DATABASE WPI Week 9525 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-190981 & JP-A-07 109 496 (KAO) , 25 Avril 1995 * abrégé * ---	1,2,8
A	DATABASE WPI Week 9301 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-004726 & JP-A-04 332 799 (KAO) , 19 Novembre 1992 * abrégé * ---	1,2,10
A	US-A-4 032 466 (J. V. OTRHALEK ET AL.) * revendication 1 * ---	1,2,10
A	DATABASE WPI Week 9303 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-021913 & JP-A-04 348 195 (ICHIKAWA KEORI) , 3 Décembre 1992 * abrégé * -----	1,2
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		C11D
1	Date d'achèvement de la recherche 19 Mars 1996	Examinateur Van Bellingen, I
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant		

Titre*Acid aq. detergent compsn. contg. poly:carboxylic acid and strong mineral acid - with low phosph.***Données de publication**

N° de publication *FR2735788 A1 19961227 DW1997-14 C11D-007/60 14p * AP: 1995FR-0007607 19950623*
Numéro de Priorité *1995FR-0007607 19950623*
Nbre de Pays Couverts *1*
Nbre de Publications *1*

C1B*C11D-007/60 B08B-009/08 C11D-007/08 C11D-007/26 B08B-101/00***Résumé****Basic**

FR2735788 A An acid aq. detergent compsn. contains (a) a polycarboxylic acid of formula (I) and (b) HNO₃, H₂SO₄, acid sulphates of alkali metals and/or <20 (12) wt.% of H₃PO₄. In (I), n = 2-4; and R₁ and R₂ = H, OH or COOH.

USE - The compsn. is used in the agro-food industry, esp. for cleaning surfaces or materials, partic. by spraying or dipping in washing tunnels or chambers, as an acid agent for cleaning circuits in situ or for cleaning the surfaces of foam guns.

ADVANTAGE - The compsn. has a low H₃PO₄ content but retains the properties of compsns. contg. H₃PO₄. (Dwg.0/0)

Image

Copyright Image Thomson Derwent

Déposant & Inventeur(s)

*Déposant (SOFP) CFPI SA
Inventeurs SCHAPIRA J; STOIANOVICI JV; VINCENT J*

Codes d'accès

*Numéro 1997-147916 [14]
No. Sec. C1997-047225
No. Sec. N1997-122358*

Codes

*Codes Manuels CPI: A12-W12B D11-A01A1 D11-B13 D11-D01B E10-C02B E10-C02D2 E10-C02F E31-F05 E.
Classes Derwent A97 D13 D25 E16 E17 M12 P43*

Codes de mise à jour

Code de mise à jour 1997-14

Autres

Nos. de composés 9714-A8301-M 9714-A8302-M 9714-A8303-M R90036-M R01724-M R01711-M R01716-M R01714.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)